

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-367537

(43)Date of publication of application : 18.12.1992

(51)Int.Cl.

C03C 3/085
C03C 14/00
H01B 3/08
H05K 1/03

(21)Application number : 03-143465

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD
NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 14.06.1991

(72)Inventor : KOMORI KIYOTAKA
YAMAKAWA SEISHIRO
NAKA ATSUSHI
YAMAMOTO SHIGERU
KOKUBO TADASHI

(54) GLASS COMPOSITION AND SUBSTRATE FOR CIRCUIT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a glass composition having improved fiber-forming adaptability, excellent dielectric characteristics even in a high-frequency band and good chemical durability.

CONSTITUTION: A glass composition comprising 40-65mol% SiO₂, 20-45mol% at least one of CaO, SrO and BaO, 5-25mol% at least one of TiO₂ and ZrO₂, 0.5-15mol% NbO_{5/2} and 0.5-15mol AlO_{3/2} and ≥85mol total of these oxides, having ≥9 dielectric constant (1MHz, 25°C) and fiber-forming adaptability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-367537

(43) 公開日 平成4年(1992)12月18日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 3/085		6971-4G		
14/00		6971-4G		
H 0 1 B 3/08	B	9059-5G		
H 0 5 K 1/03	B	7011-4E		

審査請求 未請求 請求項の数3(全11頁)

(21) 出願番号	特願平3-143465	(71) 出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22) 出願日	平成3年(1991)6月14日	(71) 出願人	000232243 日本電気硝子株式会社 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
		(72) 発明者	古森 清孝 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社社内
		(72) 発明者	山河 清志郎 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社社内
		(74) 代理人	弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス組成物および回路用基板

(57) 【要約】

【目的】 良好な繊維化適性がある高周波域にも優れた誘電特性を有し、化学的耐久性に富むガラス組成物を提供する。

【構成】 SiO_2 を40～65モル%、 CaO 、 SrO および BaO の少なくともひとつを20～45モル%、 TiO_2 および ZrO_2 の少なくともひとつを5～25モル%、 $\text{NbO}_{5/2}$ を0.5～15モル%、 $\text{AlO}_{3/2}$ を0.5～15モル%それぞれ含み、これらの酸化物の合計量が85モル%以上であり、比誘電率(1MHz, 25℃)9以上の繊維化適性を有するガラス組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 SiO_2 を40～65モル%、 CaO 、 SrO および BaO の少なくともひとつを20～45モル%、 TiO_2 および ZrO_2 の少なくともひとつを5～25モル%、 $\text{NbO}_{5/2}$ を0.5～15モル%、 $\text{AlO}_{3/2}$ を0.5～15モル%それぞれ含み、これらの酸化物の合計量が85モル%以上であり、比誘電率(1MHz, 25℃)9以上の繊維化適性を有するガラス組成物。

【請求項2】 SiO_2 の含有量が46～60モル%、 CaO 、 SrO および BaO の少なくともひとつの含有量が25～40モル%、 TiO_2 および ZrO_2 の少なくともひとつの含有量が7～24モル%、 $\text{NbO}_{5/2}$ の含有量が1～10モル%、 $\text{AlO}_{3/2}$ の含有量が1～10モル%である請求項1記載のガラス組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載のガラス組成物の繊維からなる補強材で樹脂を強化してなる回路用基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、ガラス組成物および回路用基板に関する。

【0002】

【従来の技術】 高度情報化時代を迎え、情報伝送はより高速化・高周波化の傾向にある。自動車電話やパーソナル無線等の移動無線、衛星放送、衛星通信やCATV等のニューメディアでは、機器のコンパクト化が推し進められており、これに伴い誘電体共振器等のマイクロ波用回路素子に対しても小型化が強く望まれている。

【0003】 マイクロ波用回路素子の大きさは、使用電磁波の波長が基準となる。比誘電率 ϵ_r の誘電体中を伝播する電磁波の波長 λ は、真空中の伝播波長を λ_0 とすると $\lambda = \lambda_0 / (\epsilon_r)^{0.5}$ となる。したがって、素子は、使用されるプリント回路用基板の誘電率が大きい程、小型になる。また、基板の誘電率が大きいと、電磁エネルギーが基板内に集中するため、電磁波の漏れが少なく好都合でもある。

【0004】 上記のプリント回路用基板として、樹脂をガラス組成物の繊維からなる補強材（以下、適宜「ガラス製補強材」と言う）で補強してなる基板がある。このプリント回路用基板は、アルミナ等のセラミック系基板に比べ、価格や後加工（切断、孔開等）の点で優れる。このプリント回路用基板の誘電率を高める方法として、ポリフッ化ビニリデン（ $\epsilon_r = 1.3$ ）やシアノ樹脂（ $\epsilon_r = 1.6 \sim 2.0$ ）など比誘電率の高い樹脂を用いる方法があるが、この場合、誘電損失が大きく、高周波域では誘電特性の安定性にも問題があり、特に高周波（特に100MHz以上）用としての適性に欠けるため、余り適切な対策とは言えない。

【0005】 また、高比誘電率無機粒子（例えば、 TiO_2 粒子、 BaTiO_3 粒子）を分散させた樹脂を用い

2

るという誘電率向上策もあるが、高比誘電率無機粒子の不均一分散により基板面に比誘電率の不均一が生じるとい問題があったり、粒子・樹脂界面の現出は長期信頼性の面で好ましくないため、やはり適切な対策とはいえない。

【0006】 上記以外に、ガラス製補強材（例えば、ガラスクロス）に高比誘電率のものをを用いる誘電率向上策がある。通常の補強材用のガラスクロスは、Eガラスと呼ばれる SiO_2 - Al_2O_3 - CaO 系ガラス組成物の繊維からなる。このEガラスは、より具体的には、 SiO_2 : 50～60重量%、 Al_2O_3 : 13～16重量%、 B_2O_3 : 5～9重量%、 MgO : 0～6重量%、 CaO : 15～25重量%、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 0～1重量%、 F : 0～1重量%という組成を有しており、比誘電率は6～7程度であって、比誘電率はそれほど高くない。

【0007】 高比誘電率のガラス組成物としては、 PbO を多量に含有する鉛系ガラス組成物がある。例えば、 PbO : 72重量%、 SiO_2 : 26重量%、 B_2O_3 : 1.5重量%、 K_2O : 0.5重量%の組成の鉛系ガラス組成物は、12.2の比誘電率を有する。しかし、鉛系ガラス組成物の場合、繊維化（直径7～9 μm ）が難しいという問題がある。ガラス溶融時に PbO の蒸発が激しくて不均質になって紡糸工程で糸切れが多発するのである。また、鉛系ガラス組成物の場合、補強材として非常に適切なガラスクロス化が困難であるという問題がある。ガラスクロスの製造の場合には、一次バインダーを除去するための熱処理工程があるが、鉛系ガラス組成物は歪み点が低く劣化し易いため十分な処理を施すことが難しい。一次バインダーの除去処理が十分でないガラスクロスは基板の長期信頼性低下の原因となる。それに、鉛系ガラス組成物の場合、鉛が有毒であるため取扱が容易でないという問題もあるし、100MHz以上の高周波域での誘電損失（ $\tan \delta$ ）が大きいという問題もある。

【0008】 また、プリント回路用基板の補強材として用いるガラスは、化学的耐久性も必要である。というのは、プリント回路用基板に回路を形成する際に様々な化学処理を経るが、この処理で補強材が損傷を受けないことが必要だからである。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 この発明は、上記事情に鑑み、良好な繊維化適性がある高周波域にも優れた誘電特性を有し、化学的耐久性に富むガラス組成物を提供することを第1の課題とし、高周波域でも優れた誘電特性を有し長期信頼性の高い回路用基板を提供することを第2の課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するため、発明者らは、 SiO_2 - BaO - TiO_2 - ZrO

系ガラス組成物に着目した。このガラス組成物は非鉛系であって誘電特性が良好であるし、化学的耐久性（耐酸性、耐アルカリ性、耐水性）に富むからである。しかしながら、失透温度が高くて繊維化が難しいという問題がある。ガラス繊維を得る場合、200～800個の小穴を底にあげたプッシングと呼ばれる白金製ポットの前記小穴から融液を引き出し繊維を得るのであるが、失透温度が高いとプッシングの底に失透による結晶が生じて融液流出が妨げられ糸切れが起こる。普通、プッシング底部の温度と繊維の巻き取り速度の制御により、失透を抑えながらガラス繊維を得るのであるが、失透温度が融液粘度が $10^{2.5}$ ポアズ（316ポアズ）となる温度を越えると制御し切れないのである。

【0011】そこで、発明者らは、必要な誘電特性や化学的耐久性を確保しつつ繊維化適性をもたせる方途を求めて鋭意検討を続け、前記の SiO_2 - BaO - TiO_2 - ZrO_2 系ガラス組成物に適当量の $\text{NbO}_{5/2}$ を添加することが、失透温度が融液粘度が $10^{2.5}$ ポアズ（316ポアズ）となる温度を越えないようにすることに有効であるという知見を得ることができた。

【0012】しかしながら、 $\text{NbO}_{5/2}$ の添加だけで十分な繊維化適性をもたせることは困難であった。失透温度と融液粘度が $10^{2.5}$ ポアズとなる温度との差がなかなか十分に大きくなりからである。失透温度と融液粘度が $10^{2.5}$ ポアズ温度との差が小さいと、プッシング内の温度変化により部分的なガラス融液温度の低下が生じ、失透に伴う結晶化が起こり糸切れし易くなるため、繊維化のためのコントロールが非常に難しく、繊維化適性が十分とは言えないのである。

【0013】そのため、発明者らは、さらに検討を続け、 $\text{NbO}_{5/2}$ の添加に加え適当量の $\text{AlO}_{3/2}$ を添加することが非常に有効であるという知見を得ることができたのである。すなわち、 SiO_2 - BaO - TiO_2 - ZrO_2 系ガラス組成物は、必要な誘電特性を確保できる組成範囲においては失透によって主に SiO_2 系のクリストバライト結晶と BaO - TiO_2 - ZrO_2 系の結晶が析出するのであるが、適当量の $\text{NbO}_{5/2}$ の添加は、後者の BaO - TiO_2 - ZrO_2 系結晶の析出を抑制するために失透温度の低下が起こるけれども、前者の SiO_2 系クリストバライト結晶の析出は抑制し切れず、失透温度の低下の程度に限度があったのである。そこで、同時に適当量の $\text{AlO}_{3/2}$ を添加することで、 SiO_2 系クリストバライト結晶の析出も十分に抑制し、更に失透温度を低下させられ、また、融液粘度が上昇するため、失透温度と $10^{2.5}$ ポアズ温度との差がより大きくさせられるということを見いだせたのである。 $\text{NbO}_{5/2}$ 抜きで $\text{AlO}_{3/2}$ の添加だけでは失透温度を $10^{2.5}$ ポアズ温度以下にするには至らない。

【0014】したがって、第1の課題を解決するため、請求項1記載の発明のガラス組成物は、 SiO_2 を40

～65モル%、 CaO 、 SrO および BaO の少なくともひとつを20～45モル%、 TiO_2 および ZrO_2 の少なくともひとつを5～25モル%、 $\text{NbO}_{5/2}$ を0.5～15モル%、 $\text{AlO}_{3/2}$ を0.5～15モル%それぞれ含み、これらの酸化物の合計量が85モル%以上であり、比誘電率（1MHz、25℃）9以上の繊維化適性を有する構成をとり、請求項2記載の発明のガラス組成物は、加えて、 SiO_2 の含有量が46～60モル%、 CaO 、 SrO および BaO の少なくともひとつの含有量が25～40モル%、 TiO_2 および ZrO_2 の少なくともひとつの含有量が7～24モル%、 $\text{NbO}_{5/2}$ の含有量が1～10モル%、 $\text{AlO}_{3/2}$ の含有量が1～10モル%とする構成をとっている。

【0015】そして、前記第2の課題を解決するため、請求項3記載の発明にかかる回路用基板は、請求項1または2記載のガラス組成物の繊維からなる補強材で樹脂を強化してなる構成をとっている。以下、この発明を詳しく説明する。この発明のガラス組成物は、上記の組成構成をとるため、以下のように、9以上の比誘電率（1MHz、25℃）や良好な繊維化適性を始めとして優れた特性が確保できるようになる。

【0016】① 比誘電率（1MHz、25℃）9以上の高誘電率である。② 誘電損失（1MHz、25℃）即ち $\tan \delta$ 0.6%以下の低損失である。③ 100MHzの高周波域でも、上記比誘電率および誘電損失の変化が僅かで、優れた高周波誘電特性である。④ 化学的耐久性（耐酸性、耐アルカリ性、耐水性）に富む。

【0017】⑤ 失透温度が融液粘度が $10^{2.5}$ ポアズとなる温度より 低く、極めて良好な繊維化適性を有する。失透温度と $10^{2.5}$ ポアズ温度の間の温度差は85℃以上にもなるのである。⑥ 歪み点が約600℃と高い。この発明のガラス組成物の組成範囲を上記のように限定した理由は、以下の通りである。

【0018】 SiO_2 ：40～65モル%（より好ましくは46～60モル%）

SiO_2 は、ガラスの骨格を形成する成分であり、40モル%未満だと失透温度の上昇と融液粘度の低下を招来し必要な繊維化適性の確保が難しくなるとともに、化学的耐久性も十分でなくなる。65モル%を上回ると9以上の比誘電率の確保が難しいとともに、ガラス粘度が高く融液化困難で繊維化し難くなる。

【0019】 CaO 、 SrO および BaO の少なくともひとつ：20～45モル%（より好ましくは25～40モル%）

CaO 、 SrO および BaO は、ガラス構造の修飾イオンとして作用し、融液化を容易とする。また、併用使用は失透温度の低下をもたらす。 CaO 、 SrO および BaO は比誘電率を上昇させる働きをする。20モル%未満だと、融液が得にくく繊維化適性が低下するとともに9以上の比誘電率の確保が難しい。45モル%を越える

と失透温度の上昇と融液粘度の低下を招来し必要な繊維化適性の確保が難しくなる。

【0020】 TiO_2 および ZrO_2 の少なくともひとつ：5～25モル%（より好ましくは7～24モル%） TiO_2 、 ZrO_2 は比誘電率を上昇させる働きと化学的耐久性を高める働きがある。 TiO_2 と ZrO_2 の併用が望ましく、 TiO_2 を ZrO_2 よりも多くすることが多い。5モル%未満だと9以上の比誘電率や必要な化学的耐久性の確保が難しい。25モル%を越えると失透温度が上昇し繊維化適性が失われる。

【0021】 $NbO_{5/2}$ ：0.5～15モル%（より好ましくは1～10モル%）

$NbO_{5/2}$ は比誘電率の低下を伴わずに失透温度を大きく低下させる働きがある。0.5モル%未満では必要な添加効果があらわれず、15モル%を越えると逆に失透温度の上昇をもたらす。

$AlO_{3/2}$ ：0.5～15モル%（より好ましくは1～10モル%）

$AlO_{3/2}$ はガラスの骨格を形成する成分であり、失透温度の低下と、融液粘度の上昇をもたらす。0.5モル%未満では必要な添加効果があらわれず、15モル%を越えると比誘電率が低下するとともに、過度のガラス粘度上昇を招来し融液化が困難で繊維化し難くなる。

【0022】また、上記酸化物の合計量が85モル%未満だと、9以上の比誘電率の確保が難しかったり、必要な繊維化適性の確保が難しくなる。なお、この発明のガラス組成物は、15モル%以下の範囲で、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 ZnO 、 MnO_2 、 $TaO_{5/2}$ 、 $BO_{3/2}$ 、 $LaO_{3/2}$ 、 CeO_2 等の酸化物を少なくともひとつ含んでいてもよい。

【0023】上記ガラス組成物を作るための原料としては、酸化物（複合酸化物を含む）、炭酸塩、硫酸塩、塩化物、フッ化物など様々な化合物が使用でき、要は上記組成が得られさえすればよい。この発明の回路用基板の場合、上記のガラス組成物の繊維からなる補強材で樹脂が補強されており、プリント回路が作り込まれるものである。ガラス繊維製補強材はプリント回路用基板の機械的強度や寸法安定性を向上させる。

【0024】ガラス繊維製補強材の形態としては、クロス状の他に、マット状や単なるフィラメント状のものも挙げられる。クロスやマットの場合、通常、繊維径0.5～20 μm 、厚み15 μm ～1.5mm程度のものが用いられる。フィラメントの場合、通常、繊維径2～50 μm 、長さ20～300 μm 程度のものが用いられる。

【0025】補強材と複合化される樹脂は、特に限定されないが、高周波域の用途では、高周波損失の少ない（低 $\tan \delta$ ）樹脂が好ましく、例えば、PPO（ポリフェニレンオキサイド）樹脂、フッ素樹脂（例えば、テフロン：デュボン社の商品名のようなポリフッ化エチレ

ン系樹脂）、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリスチレン等が挙げられる。これらの樹脂の比誘電率 ϵ_r は、普通、2.0～3.2程度である。より比誘電率の大きな樹脂（例えば、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フェノール樹脂等）の場合、比誘電率の点では好ましいが、誘電損失が大きく、特に高周波用には適さない。

【0026】プリント回路用基板は、通常、厚みが0.1～2mm程度であり、樹脂と補強材の割合（体積割合）は、通常、樹脂：30～95体積%、補強材：5～70体積%である。プリント回路用基板を製造する場合、例えば、予め作製しておいた樹脂ワニスをガラスクロスに含浸させて乾燥し、ついで、得られた樹脂含浸クロス複数枚を積層して（必要に応じて）金属箔を表面に配しておいて、金型で加熱加圧成形するようにする。そうすると、図1にみるように、ガラスクロス1に樹脂2が複合化され表面に金属箔3を有するプリント回路用基板4が完成する。

【0027】

【作用】この発明のガラス組成物は、 SiO_2 を40～65モル%、 CaO 、 SrO および BaO の少なくともひとつを20～45モル%、 TiO_2 および ZrO_2 の少なくともひとつを5～25モル%、 $NbO_{5/2}$ を0.5～15モル%、 $AlO_{3/2}$ を0.5～15モル%それぞれ含み、これらの酸化物の合計量を85モル%以上とする組成である。

【0028】そのため、このガラス組成物、および、ガラス組成物の繊維からなる補強材を用いた回路用基板は、以下のような特徴を有する。まず、ガラス組成物と補強材は、比誘電率（1MHz、25℃）9以上と高比誘電率であり、誘電損失（1MHz、25℃）即ち $\tan \delta$ 0.6%以下の低損失であって、しかも、100MHzの高周波域でも、上記比誘電率および誘電損失の変化が僅かで、優れた高周波誘電特性を有する。さらに、化学的耐久性（耐酸性、耐アルカリ性、耐水性）に富む（Eガラスより優れる）ため、加工時の化学処理での損傷の問題がない。また、 PbO を多量に含む鉛系ガラスの場合の毒性等の問題もない。

【0029】ガラス組成物については、失透温度が融液粘度が $10^{2.5}$ ポアズとなる温度よりも低いと、繊維化適性に優れ、容易に補強材用ガラス繊維とすることができし、また、歪み点が約600℃と高く、クロス化の際の一次バインダー除去処理も適切に行えるため、補強材として有用な適切なガラスクロスとすることができる。

【0030】この発明にかかる回路用基板については、補強材で誘電特性を高める構成であって、高比誘電率無機粒子で誘電特性を高める構成でないため長期信頼性もよい。

【0031】

【実施例】以下、実施例および比較例の説明を行う。

「ガラス組成物の実施例および比較例」

－実施例1～25および比較例1～4－

表1～3に示す組成となるように、ガラス組成物原料を調合し、白金ルツボに入れて加熱（4時間、1500℃）し溶融した。なお、原料としては、 SiO_2 には SiO_2 を、 CaO 、 SrO および BaO には炭酸塩、 TiO_2 にはアナターゼ型 TiO_2 を、 ZrO_2 には ZrO_2 を、 $\text{NbO}_{5/2}$ には $\text{NbO}_{5/2}$ の1級試薬を、 $\text{AlO}_{3/2}$ には $\text{AlO}_{3/2}$ の1級試薬をそれぞれ用いた。

【0032】について、融液をカーボン板上に流し出し板状に成形しアニール処理し板状ガラスを得た。各実施例および比較例の板状ガラスについて下記のデータを得た。

－比誘電率および誘電損失－

まず、得られた板状ガラスを一部切断し研磨して誘電特性評価用試料を作製した。ついで、この試料の両面に金電極を蒸着形成し、インピーダンスアナライザーで比誘電率および誘電損失（誘電正接）を測定した。測定周波数は1MHz、1GHz、温度は25℃である。

【0033】－10^{2.5}ポアズ温度－

板状ガラスの一部を溶かし融液の粘度を白金球引き上げ法により測定し10^{2.5}ポアズ温度を測定した。

－失透温度－

板状ガラスの一部を297～500μmの粉末としてから白金ポートに入れ温度勾配を有する電気炉に16時間保持したのち空气中で放冷し顕微鏡下で失透出現位置を求めることで測定した。

【0034】－繊維化適性－

板状ガラスの残部を粉碎し白金プッシングに入れ、白金プッシングに直接通電してガラスを溶かし、プッシング温度を10^{2.5}ポアズ温度に設定しておいて、プッシング底部の小穴（ノズル）から引き出し巻き取ってガラス繊維を得るようにした。

【0035】上記データを表1～3に記す。なお、上記実施例では、板状ガラスにしてから再溶融してガラス繊維を得たが、最初の融液から直接ガラス繊維を得るようにしてもよい。同様にガラス繊維を得ることができる。大量生産の場合は、最初の融液から直接ガラス繊維を得るようにするのが適当である。

【0036】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
組成 モル %	SiO_2	55.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	CaO	9.0	9.0	9.0	7.5	9.0
	SrO	6.0	6.0	6.0	7.5	6.0
	BaO	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	TiO_2	7.8	9.9	9.5	9.5	9.1
	ZrO_2	1.7	2.1	2.0	2.0	1.9
	$\text{NbO}_{5/2}$	3.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	$\text{AlO}_{3/2}$	2.5	2.0	2.5	2.5	3.0
比誘電率1MHz		10.1	11.2	11.1	11.1	11.0
比誘電率1GHz		10.1	11.2	11.1	11.1	11.0
誘電損失1MHz		0.07	0.08	0.08	0.08	0.08
誘電損失1GHz		0.27	0.29	0.29	0.29	0.28
融液粘度316ポアズ温度Tx℃		1199	1154	1162	1160	1166
失透温度Ty℃		1085	1054	1063	1065	1060
(Tx - Ty)℃		114	100	99	95	106
繊維化適性		良好	良好	良好	良好	良好

【0037】

【表2】

		実施例6	実施例7
組成 モ ル %	SiO ₂	50.0	48.0
	CaO	6.8	9.0
	SrO	6.8	6.0
	BaO	13.4	15.0
	TiO ₂	11.5	9.1
	ZrO ₂	2.5	1.9
	NbO _{5/2}	6.0	6.0
	AlO _{3/2}	3.0	5.0
比誘電率1MHz		11.0	11.0
比誘電率1GHz		11.0	11.0
誘電損失1MHz		0.08	0.08
誘電損失1GHz		0.28	0.28
融液粘度316 ポ アズ温度Tx ℃		1164	1160
失透温度Ty ℃		1064	1057
(Tx - Ty) ℃		100	103
繊維化適性		良好	良好

【0038】

【表3】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成 モ ル %	SiO ₂	55.0	50.0	50.0	50.0
	CaO	7.5	7.5	7.5	9.0
	SrO	7.5	7.5	7.5	6.0
	BaO	15.0	15.0	15.0	15.0
	TiO ₂	9.9	10.7	16.5	11.5
	ZrO ₂	2.1	3.3	3.5	2.5
	NbO _{5/2}	3.0	6.0	—	—
	AlO _{3/2}	—	—	—	6.0
比誘電率1MHz		10.4	11.2	11.3	10.6
比誘電率1GHz		10.4	11.2	11.3	10.6
誘電損失1MHz		0.08	0.09	0.10	0.09
誘電損失1GHz		0.28	0.28	0.30	0.30
融液粘度316 ポ アズ温度Tx ℃		1175	1152	1147	1176
失透温度Ty ℃		1117	1090	1204	1203
(Tx - Ty) ℃		58	62	-57	-27
繊維化適性		可	可	不可	不可

【0039】実施例の場合は、比較例1、2に比べて失透温度と10^{2.5}ポアズ温度の間の差が大きく、十分な繊維化適性を有するため、容易に繊維化できた。比較例1、2の場合も、なんとか繊維化することは出来るが、失透温度と10^{2.5}ポアズ温度の間の差が小さく、作業時に失透が発生しないように厳密な温度管理が必要であり作業は容易でなかった。比較例3、4は、NbO_{5/2}を含んでおらず、失透温度が10^{2.5}ポアズ温度よりも高いため繊維化できなかった。

【0040】なお、実施例の誘電特性は高周波域も含めて良好である。

「プリント回路用基板の実施例および比較例」

—実施例A～Eおよび、比較例A、B—

実施例2のガラス組成物から得た繊維を用いてガラスクロスを常法により得た。このガラスクロスは、平織ガラスクロスであって、厚み：100μm、繊維径：7μm、繊維密度：25mm当たり、縦60本、横58本である。

【0041】比較のため、下記組成の鉛系ガラス、および、Eガラスを用いたガラスクロスも作製した。

「鉛ガラス」

組成 PbO：41.2モル%、SiO₂：55.3モル%、B₂O₃：2.8モル%、K₂O：0.7モル%

比誘電率 1MHz：13.0、1GHz：12.9

50 誘電損失 1MHz：0.09%、1GHz：0.54%

「Eガラス」

組成 SiO_2 : 57.9モル%, Al_2O_3 : 8.7モル%, B_2O_3 : 7.3モル%, CaO : 24.2モル%, MgO : 1.6モル%, K_2O : 0.3モル%
 比誘電率 1MHz : 6.5、1GHz : 6.5
 誘電損失 1MHz : 0.15%、1GHz : 0.28%
 一方、PPO樹脂100容量部に150容量部のトリクレンを添加して攪拌しPPO樹脂を完全に溶解させた樹脂ワニスを作製した。

【0042】 について、樹脂ワニスをガラスクロス含浸さ*10

*せたあと乾燥した。含浸量はPPO樹脂とガラスクロスの体積割合が表4、5に示すようになるように調整した。このようにして得られたワニス含浸ガラスクロスを5枚重ね上下に銅箔(厚み17 μm)を配して、温度250℃、圧力33kg/cm²、10分間の条件で成形し、両面銅箔張りプリント回路用基板を得た。

【0043】 実施例および比較例の基板の比誘電率および誘電損失を測定した。測定結果を表4、5に示す。

【0044】

【表4】

	実施例A	実施例B	実施例C	実施例D	実施例E
ガラスの種類	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2
PPO樹脂の割合(体積%)	35	40	50	60	70
ガラスクロスの割合(体積%)	65	60	50	40	30
比誘電率1MHz 比誘電率1GHz	6.1 6.1	5.6 5.6	4.8 4.8	4.3 4.3	3.9 3.9
誘電損失1MHz 誘電損失1GHz	0.10 0.23	0.10 0.22	0.10 0.21	0.09 0.21	0.09 0.20

【0045】

【表5】

	比較例A	比較例B
ガラスの種類	鉛ガラス	Eガラス
PPO樹脂の割合(体積%)	35	35
ガラスクロスの割合(体積%)	65	65
比誘電率1MHz 比誘電率1GHz	6.5 6.4	5.0 5.0
誘電損失1MHz 誘電損失1GHz	0.10 0.51	0.10 0.22

【0046】 表4、5にみるように、実施例Aのプリント回路用基板は、鉛ガラスを用いた比較例Aのものに比べて1GHzでの誘電損失が少なく、Eガラスを用いた比較例Bの基板に比べて比誘電率が高く、高周波域用の回路基板として適性を有することがよく分かる。

【0047】

【発明の効果】 以上に述べたように、この発明のガラス組成物は、 SiO_2 を40～65モル%、 CaO 、 Sr

O および BaO の少なくともひとつを20～45モル%、 TiO_2 および ZrO_2 の少なくともひとつを5～25モル%、 $\text{NbO}_{5/2}$ を0.5～15モル%、 $\text{AlO}_{3/2}$ を0.5～15モル%それぞれ含み、これらの酸化物の合計量が85モル%以上の組成であり、高い比誘電率(9以上)で良好な繊維化適性が確保され、さらには、優れた高周波誘電特性を有し、化学的耐久性にも富み、回路用基板の補強材に適したものとなっている。

30 【0048】 この発明の回路用基板は、上記組成のガラス組成物の繊維からなる補強材で誘電特性を高めているため、優れた高周波誘電特性を有し長期信頼性の高い有用な基板となっている。

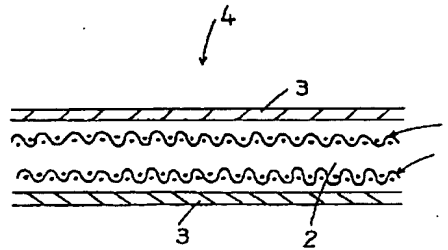
【図面の簡単な説明】

【図1】 請求項3記載の発明にかかるプリント回路用基板の構成例をあらわす概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 ガラスクロス(補強材)
- 2 樹脂
- 40 3 金属箔
- 4 プリント回路用基板

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成3年12月17日

* 【補正内容】

【手続補正1】

【0036】

【補正対象書類名】明細書

【表1】

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

*

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
組成 モ ル %	SiO ₂	55.0	50.0	50.0	50.0	50.0
	CaO	9.0	9.0	9.0	7.5	9.0
	SrO	6.0	6.0	6.0	7.5	6.0
	BaO	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	TiO ₂	7.8	9.9	9.5	9.5	9.1
	ZrO ₂	1.7	2.1	2.0	2.0	1.9
	NbO _{1/2}	3.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	AlO _{1/2}	2.5	2.0	2.5	2.5	3.0
比誘電率1MHz		10.1	11.2	11.1	11.1	11.0
比誘電率1GHz		10.1	11.2	11.1	11.1	11.0
tan δ (%)1MHz		0.07	0.08	0.08	0.08	0.08
tan δ (%)1GHz		0.27	0.29	0.29	0.29	0.28
融液粘度316 ℃ 7×温度Tx ℃		1199	1154	1162	1160	1166
失透温度Ty ℃		1085	1054	1063	1065	1060
(Tx - Ty) ℃		114	100	99	95	106
繊維化適性		良好	良好	良好	良好	良好

【手続補正2】

【表2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】

		実施例6	実施例7
組成 モ ル %	SiO ₂	50.0	48.0
	CaO	6.8	9.0
	SrO	6.8	6.0
	BaO	13.4	15.0
	TiO ₂	11.5	9.1
	ZrO ₂	2.5	1.9
	NbO _{3/2}	6.0	6.0
	AlO _{3/2}	3.0	5.0
比誘電率1MHz		11.0	11.0
比誘電率1GHz		11.0	11.0
tan δ (%)1MHz		0.08	0.08
tan δ (%)1GHz		0.28	0.28
融液粘度316 ポ アズ温度Tx ℃		1164	1160
失透温度Ty ℃		1064	1057
(Tx - Ty) ℃		100	103
繊維化適性		良好	良好

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】

【表3】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成 モ ル %	SiO ₂	55.0	50.0	50.0	50.0
	CaO	7.5	7.5	7.5	9.0
	SrO	7.5	7.5	7.5	6.0
	BaO	15.0	15.0	15.0	15.0
	TiO ₂	9.9	10.7	16.5	11.5
	ZrO ₂	2.1	3.3	3.5	2.5
	NbO _{3/2}	3.0	6.0	—	—
	AlO _{3/2}	—	—	—	6.0
比誘電率1MHz		10.4	11.2	11.3	10.6
比誘電率1GHz		10.4	11.2	11.3	10.6
tan δ (%)1MHz		0.08	0.09	0.10	0.09
tan δ (%)1GHz		0.28	0.28	0.30	0.30
融液粘度316 ポ アズ温度Tx ℃		1175	1152	1147	1176
失透温度Ty ℃		1117	1090	1204	1203
(Tx - Ty) ℃		58	62	-57	-27
繊維化適性		可	可	不可	不可

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

* 【補正内容】

【0044】

【表4】

*

	実施例A	実施例B	実施例C	実施例D	実施例E
ガラスの種類	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2	実施例2
PPO樹脂の割合 (体積%)	35	40	50	60	70
ガラスクロスの割合 (体積%)	65	60	50	40	30
比誘電率1MHz	6.1	5.6	4.8	4.3	3.9
比誘電率1GHz	6.1	5.6	4.8	4.3	3.9
$\tan \delta (\%)$ 1MHz	0.10	0.10	0.10	0.09	0.09
$\tan \delta (\%)$ 1GHz	0.23	0.22	0.21	0.21	0.20

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】

【表5】

	比較例A	比較例B
ガラスの種類	鉛ガラス	Eガラス
PPO樹脂の割合 (体積%)	35	35
ガラスクロスの割合 (体積%)	65	65
比誘電率1MHz	6.5	5.0
比誘電率1GHz	6.4	5.0
$\tan \delta (\%)$ 1MHz	0.10	0.10
$\tan \delta (\%)$ 1GHz	0.51	0.22

【手続補正書】

【提出日】平成4年2月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】高比誘電率のガラス組成物としては、PbOを多量に含有する鉛系ガラス組成物がある。例えば、PbO:72重量%、SiO₂:26重量%、B₂O₃:1.5重量%、K₂O:0.5重量%の組成の鉛系ガラス組成物は、13.0の比誘電率を有する。しかし、鉛系ガラス組成物の場合、繊維化(直径7~9μm)が難しいという問題がある。ガラス溶融時にPbO

の蒸発が激しくて不均質になって紡糸工程で糸切れが多発するのである。また、鉛系ガラス組成物の場合、補強として非常に適切なガラスクロス化が困難であるという問題がある。ガラスクロスの製造の場合には、一次バインダーを除去するための熱処理工程があるが、鉛系ガラス組成物は歪み点が低く劣化し易いため十分な処理を施すことが難しい。一次バインダーの除去処理が十分でないガラスクロスは基板の長期信頼低下の原因となる。それに、鉛系ガラス組成物の場合、鉛が有毒であるため取扱が容易でないという問題もあるし、100MHz以上の高周波域での誘電損失(tanδ)が大きいという問題もある。

【手続補正2】

(11)

特開平4-367537

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】① 比誘電率（1MHz、25℃）9以上の高誘電率である。② 誘電損失（1MHz、25℃）

即ち $\tan \delta$ 0.6%以下の低損失である。③ 100MHz以上の高周波域でも、上記比誘電率および誘電損失の変化が僅かで、優れた高周波誘電特性である。④ 科学的耐久性（耐酸性、耐アルカリ性、耐水性）に富む。

フロントページの続き

(72)発明者 中 淳

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号日本電気
硝子株式会社内

(72)発明者 山本 茂

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号日本電気
硝子株式会社内

(72)発明者 小久保 正

京都府長岡京市梅ヶ丘2丁目50番地